

PATENT A STRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-267038

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int. CI. 01J 23/42
01J 23/89
C07 61/00
C07C 4/06
C07C 9/04
C07C 9/06
C07C 9/08
C07C 9/12

(21)Application number : 08-103905 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
(22)Date of filing : 29.03.1996 (72)Inventor : TORII KAZUO
NISHIYAMA YOSHIYUKI
ARAI MASAHIKO
SHIRAI MASAYUKI
KAKU SHIREI

(54) UTANE HYDROCRACKING CATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a butane hydrocracking catalyst having high activity and good selectivity by depositing platinum on a synthetic smectite having a specified chemical composition and property.

SOLUTION: A synthetic smectite expressed by a general formula,
 $((\text{SiO}_2)_8.(\text{MO}_2/3)_8.(\text{OH})_{2/3a+b})b^-.bX^+$ (wherein, M is Mg, Co, etc.; X is a hydrogen ion or an univalent alkali ion; $0 < a < 10$ and $0 < b \leq 1$) and having 100-800m²/g specific surface area, 2-8nm average fine pore diameter, As a carrier 0.1-0.8cm³/g fine pore volume and 0.1-1.2 milli equivalent/g cation exchange capacity is used as a carrier. The carrier is made by hydrothermal reaction by using sodium silicate and the compd. of Mg, Co, etc., as a starting material. Then a platinum compd.-containing aq. soln. is impregnated to this carrier to absorb a platinum precursor, then the platinum is deposited by executing hydrogen reduction and activating treatment. In this way, the butane hydrocracking catalyst having high activity and selectivity is obtained.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the new object for butane hydrocracking and a new catalyst, its manufacture method, and the operation of the catalyst. If it says in more detail, this invention offers the catalyst for butane hydrocracking which has high activity and good selectivity, and relates to the method of hydrocracking butane efficiently using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Rapid progress of the chemical industry in recent years, petroleum-refining industry, etc. has contributed to development of catalyst industry greatly. Generally from an industrial catalyst, catalytic activity and selectivity are required, and many catalysts are used in many cases as a metal support catalyst which the front face of the support which has a big specific surface area was made to support active ingredients, such as a little metal, and was acquired, in order to give the activity with which are satisfied of practicality.

[0003] In this metal support catalyst, as support used industrially, there are a silica, an alumina, a titania, a magnesia, a zirconia, activated carbon, etc., for example, and the thing which mixed the natural article at synthetic support or synthetic support at almost all catalysts since the structure of a front face or pore was limited is used. On the other hand, as a metal to support, platinum, palladium, nickel, cobalt, etc. are suitably used according to the purpose of use, for example.

[0004] [(November, Showa 49) with difficult in many cases although it is a technical problem how it is made to high-distribute in each support by making it face that each above-mentioned support supports these metals in order to acquire the metal support catalyst of high activity making it usually high-distribute, for example, the Shirasaki quantity ** and the "catalyst manufacture" Kodansha publication edited by Naoyuki Todo, --] .

[0005] By the way, it is although it is known that the synthetic smectite obtained by the hydrothermal crystallization method shows a sharp pore distribution in a meso pore field by using a bivalent metal ion and a bivalent sodium silicate as a start raw material, specific surface area is large, and it is promising as a catalyst support (JP,6-305724,A). There is no example used for the reaction [**** / as support / actually] in this synthetic smectite until now, and the catalyst which made this support a metal is not known, either.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention offers the catalyst which has the high activity and good selectivity which is made to high-distribute platinum and changes, using the aforementioned synthetic smectite as support, and is made for the purpose of hydrocracking butane using this thing.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The catalyst which made this support platinum has high activity and good selectivity, and finds out that it is effective in hydrocracking of butane, and this invention persons came to complete this invention based on this knowledge, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to develop a catalyst with the practicality which made the synthetic smectite support.

[0008] That is, this invention is a general formula. $8, a \text{ and } (\text{OH})_2/[(\text{SiO}_2)_3 a+b] b-, \text{ and } bX+ -- (I)$ (M in a formula is Zn and Mg, Co, nickel, or X is a hydrogen ion or monovalent alkali ion.) the number of the ranges of $b[a \text{ and }] 0 < a < 10 \text{ and } 0 < b \leq 1 --$ it is -- specific-surface-area $100-800 \text{ m}^2/\text{g}$ expressed -- The catalyst for butane hydrocracking which the synthetic smectite which has average pore diameter [of $2-8 \text{ nm}$] and pore volume $0.1-0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, and cation exchange capacity $0.1 - 1.2$ milliequivalents / g is made to support platinum, and grows into it is offered.

[0009] Hydrothermal reaction of the slurry which added and prepared the solution of the water-soluble salt of Mg, Co, nickel, or Zn in the solution containing a silicic-acid alkali-metal salt and hydroxylation alkali when following this invention method is carried out, and such a catalyst is a general formula. 8, a and $(OH)_2/[(SiO_2)_3 a+b] b-$, and $bX+ -- (I)$

After preparing the synthetic smectite expressed with (M in a formula is Zn, Mg, Co, nickel, or X is a hydrogen ion or monovalent alkali ion, and a and b are the number of the ranges of $0 < a < 10$ and $0 < b \leq 1$), infiltrating the solution of a platinum compound subsequently to this and drying, it can manufacture by carrying out a hydrogen reduction at the temperature of 300-700 degrees C.

[0010]

[Embodiments of the Invention] In this invention catalyst, the synthetic smectite which has composition of the aforementioned general formula (I) as support is used. M in this general formula (I) is monovalent alkali ion which is divalent-metal ion chosen from Mg, Co, nickel, and Zn, and originates in the silicate alkali-metal salt which independent ion is sufficient as this, and may be two or more sorts of mixed ion, and with which X is used again in the case of a hydrogen ion or manufacture, or hydroxylation alkali, for example, has alkali-metal ion, an ammonium ion, etc. like sodium ion, potassium ion, and a lithium ion. On the other hand, a and b are the number of the ranges of $0 < a < 10$ and $0 < b \leq 1$, and change with the kind of raw material in the case of manufacture of a synthetic smectite, an operating rate, reaction conditions, etc.

[0011] Next, in this invention, this synthetic smectite needs to have the character to which 0.1-0.8cm³/g and cation exchange capacity have 100 - 800 mEq/g and an average pore diameter in 2-8nm, and pore volume has specific surface area in the range of 0.1 - 1.2 milliequivalent / g. If these either deviates from the aforementioned range, the catalyst which has a desired performance will not be acquired. Especially as this synthetic smectite from fields, such as the activity of the catalyst acquired, and selectivity, that to which 200-800mEq/g and an average pore diameter have 0.15-0.8cm³/g and cation exchange capacity in 2-5nm, and pore volume has specific surface area in the range of 0.2 - 1.2 milliequivalent / g is suitable.

[0012] In the catalyst of this invention, it is desirable to make the amount of platinum support into 0.1 - 5% of the weight of the range based on the catalyst whole quantity. If this amount of support of catalytic activity is insufficient at less than 0.1 % of the weight and exceeds 5 % of the weight, improvement in catalytic activity will seldom be accepted considering the amount, but it will become disadvantageous economically rather. As for fields, such as balance of catalytic activity and economical efficiency, to especially this amount of platinum support, it is advantageous that it is in 0.2 - 2% of the weight of the range.

[0013] In order to manufacture a catalyst according to this invention method, the alkaline-water solution which contains the alkali-metal salt of a silicic acid like a sodium silicate first is prepared. Under the present circumstances, as a silicic-acid alkali-metal salt, commercial water glass of No. 1 or No. 4, a commercial meta-sodium silicate, etc. can be used, for example. Although this sodium silicate is dissolved in water and sodium-silicate content solution is prepared, if pH of this solution is in the predetermined range, it is not necessary to add especially alkali. If pH is under a predetermined range, alkaline-water solutions, such as sodium-hydroxide solution, potassium-hydroxide solution, and aqueous ammonia, will be added, and pH will be adjusted to the predetermined range. Although this pH is suitably selected corresponding to the pH value at the time of preparing the below-mentioned compound precipitate, it is usually eight or more. Moreover, although there is especially no limit about the concentration of a silicic-acid alkali-metal salt, it is usually chosen in 5 - 30% of the weight of the range.

[0014] Thus, the solution which, subsequently to the prepared silicic-acid alkali-metal salt content alkaline-water solution, contains the water-soluble salt of magnesium, cobalt, nickel, or zinc is added. these metal salts -- the use of a catalyst -- responding -- suitably -- one sort -- or although two or more sorts are chosen, especially magnesium salt, cobalt salt, and nickel salt are suitable Although there is especially no limit about the concentration of this metal salt, it is usually 10 - 50% of the weight of a range.

[0015] Thus, mixture of the solution containing the water-soluble salt of the divalent metal of a silicic-acid alkali-metal salt content alkaline-water solution, magnesium, cobalt, nickel, or zinc forms compound precipitate. As a mixed method in this case, a silicic-acid alkali-metal salt content alkaline-water solution may be added into divalent-metal content solution, and divalent-metal content solution may be added into a silicic-acid alkali-metal salt content alkaline-water solution. What is necessary is just to choose the quantitative ratio of a sodium silicate and a divalent metal in the aforementioned general formula (I), so that the range of a may be fulfilled.

[0016] Although the ranges of the pH value at the time of settling compound precipitate are generally 5.5-13, desirable pH value is suitably chosen according to the kind of divalent metal. For example, when a divalent metal is magnesium, in the range of pH nine to 11 nickel, pH six to 11 is advantageous. Generally, a low and a divalent metal cannot precipitate [pH value] easily, and if pH value is conversely high, the inclination for silicon to be eluted will be seen.

[0017] Thus, after taking out the formed compound precipitate by well-known meanses, such as filtration, centrifugal separation, and a decantation, it is fully rinsed and removes the quality of the byproduction dissolution. Subsequently, hydrothermal reaction is carried out, after adding OH ion and preparing a slurry, if there is need. The pH value of this hydrothermal reaction time affects the property of the synthetic porous material to generate remarkably. For example, the inclination, as for pore volume, for pH value to become small by seeing the inclination for average pore size and pore volume to become large generally, and for cation exchange capacity to become small, and on the other hand pH value following a low case on becoming high, and for cation exchange capacity to become high is accepted. As this OH ion source of supply, a sodium hydroxide and a potassium hydroxide are used, for example.

[0018] When the silicate skeleton which constitutes a synthetic porous material wears negative charge, it is thought that cation-exchange ability is discovered. The amount of skeleton negative charge corresponds to the value of b in the aforementioned general formula (I), therefore the size of cation exchange capacity corresponds.

[0019] Thus, about 100-300 degrees C of hydrothermal reaction of the prepared slurry are usually preferably carried out at the temperature of the range of 100-200 degrees C using an autoclave etc. The inclination for hydrothermal reaction temperature to follow on becoming high, for cation exchange capacity to become high generally, and for specific surface area to become small conversely is accepted.

[0020] After a hydrothermal-reaction end, dryness processing is carried out, after rinsing a resultant according to remaining as it is or the need. a dryer and a vacuum dryer with this common dryness processing -- using -- ordinary temperature or the temperature of about 200 degrees C -- dehydration dryness -- you may carry out -- spray drying -- or you may freeze-dry In this case, after fabricating the desired shape of a configuration, the shape of for example, a honeycomb, and a grain etc. beforehand if needed, you may carry out dryness processing. Moreover, it grinds after dryness if needed, it may be made granular and may use as support, and a synthetic powdered smectite may be fabricated the shape of a honeycomb, in the shape of a grain, etc., and you may use as support. Under the present circumstances, although especially a binder is not needed, a binder can be used by request.

[0021] Next, platinum compound content solution is infiltrated into the support which consists of the synthetic smectite which is expressed with the aforementioned general formula (I) obtained by doing in this way, and has the aforementioned character, and it is made to adsorb a platinum precursor at this support. This platinum compound content solution may be acidity and neutral and alkaline any. Moreover, as a platinum compound, a chloroplatinic acid, a tetrapod amine dichloro platinum monohydrate, etc. are used preferably, for example. The amount of platinum support can be calculated by measuring the platinum concentration in the solution before and behind adsorption by atomic absorption analysis.

[0022] Thus, the synthetic smectite support which adsorbed the platinum precursor is taken out by well-known meanses, such as filtration, centrifugal separation, and a decantation, fully, after rinsing, after carrying out dryness processing, activation of the hydrogen reduction is performed and carried out, and the desired catalyst for butane hydrocracking is acquired. Usually, activation by this hydrogen reduction is carried out in many cases within equipment, just before using as a catalyst. Generally, pouring hydrogen gas, it heats, a hydrogen reduction is performed and it is activated. The range of 200 degrees C or more of this hydrogen-reduction temperature is 300-700 degrees C preferably.

[0023] Thus, a chemical analysis, an X diffraction, infrared-absorption-spectrum analysis, specific-surface-area measurement, pore-volume-distribution measurement, cation-exchange-capacity measurement, thermal analysis, a nuclear-magnetic-resonance analysis of a spectrum (NMR), electron-spin-resonance spectrum measurement (ESR), X-ray-photoelectron-spectroscopy analysis (ESCA), a temperature programmed desorption (TPD), X-ray absorption wide area continuation fine structure spectrum measurement (EXAFS), catalytic activity measurement, etc. can estimate the acquired catalyst.

[0024] For example, the synthetic smectite in this invention catalyst can be easily checked by X diffraction measurement. When it measures using a copper-tube sphere and a nickel filter, and the same composition is amorphous, with a synthetic smectite, broadcloth diffraction is accepted 2theta=20 degree, 35 degrees, and

near 60 degree to applying to 25 degrees from $2\theta=20$ degree, and a broadcloth diffraction line being obtained. Although these resemble the diffraction pattern of a natural smectite with similar composition, they are grades as which do not usually accept in this case to a vertical diffraction line (001 reflection) being clearly accepted by the layer in the case of a natural smectite, but weak and broadcloth diffraction is rarely accepted to be to $2\theta=2$ degree-6 degree, and are accepted to be the smectite Mr. matter of a low crystalline substance. This diffraction pattern is fundamentally held to the heating temperature of about 700-800 degrees C. Moreover, the function as a porous body can be checked by the pore volume distribution called for from the specific surface area by nitrogen gas adsorption and pore volume measurement, or the nitrogen adsorption-and-desorption curve.

[0025] Furthermore, the amount (H/Pt) of hydrogen adatoms per platinum 1 atom is usually used as a scale which investigates degree of dispersion of the platinum in this invention catalyst. This amount of hydrogen adatoms can be calculated by the temperature-programmed-desorption (TPD) method. For example, after carrying out a hydrogen reduction and carrying out activation at 400 degrees C, H/Pt can be calculated by making hydrogen stick to a catalyst sample for 20 minutes under a hydrogen air current at a room temperature, part [for 30 degrees-C/of programming rates] carrying out a temperature up to 400 degrees C, and subsequently to the bottom of 30ml argon air current for /, measuring the amount of hydrogen from which it is desorbed by the gas chromatography.

[0026] Thus, in the case of for example, a platinum support silica gel catalyst, the value of obtained H/Pt is 0.19, and it turns out to platinum distributing by the shape of a particle that the value of 1.23, 1.42, and 8.69 is shown, respectively, and platinum is high-distributing by the shape of an atom with the platinum support Mg content catalyst, platinum support Co content catalyst, and platinum support nickel content catalyst which are a platinum support catalyst of this invention. Especially, with the platinum support nickel content catalyst, the unusually high H/Pt value is shown and it has suggested that the site which adsorbs hydrogen recognizes remarkable existence also to the nickel content composition porous material which is support. Anyway, with the platinum support catalyst of this invention, since platinum is supported by high distribution, catalytic activity is high and it excels also in selectivity.

[0027] Such this invention catalyst can be used for the hydrocracking reaction of butane.

C_nH_{2n+2} (II)

It may come out, and it is the saturation chain-hydrocarbon compound expressed, and n may be [the thing to 30 may be used preferably and] the hydrocarbon compound which this thing may be a straight chain-like normal-hydrocarbon compound, and has a side chain. As such a thing, although butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, a cetane, an eicosane, etc. are mentioned, for example, especially normal butane is desirable.

[0028] If a butane hydrocracking reaction is performed using normal butane, three kinds of reactions of the reaction which the reaction which changes to (1) isobutane, the reaction which decomposes in the center of (2) normal butane and ethane generates and (3) propanes, and methane generally generate will advance.

[0029] When the hydrocracking reaction of this normal butane is carried out as a catalyst using the 1 % of the weight support catalyst of platinum of this invention and the 1 % of the weight support silica gel catalyst of platinum which carried out activation at 400 degrees C, each catalyst performance comes to be shown below. In addition, activity will be high, so that an invert ratio is so high that catalytic activity is shown by reaction temperature and the invert ratio and reaction temperature is low at the same invert ratio at reaction-of-identity temperature.

[0030] for example, with a platinum support silica gel catalyst (SiPC) As opposed to reaction temperature being [an invert ratio] 3.6% at 380 degrees C with the platinum support magnesium content catalyst (MgPC) of this invention An invert ratio with the reaction temperature of 380 degrees C with a platinum support cobalt content catalyst (CoPC), 36% With the reaction temperature of 300 degrees C, with 56% of invert ratios, and a platinum support nickel content catalyst (NiPC), an invert ratio is 57% in the reaction temperature of 220 degrees C, therefore the strength of catalytic activity serves as order of $NiPC > CoPC > MgPC > SiPC$.

[0031] Moreover, a difference is not only in the strength of catalytic activity in this way, but a difference is accepted in selectivity. For example, in MgPC, generation of ethane is a main reaction to the generation reaction of an isobutane mainly being accepted in SiPC, and there are many amounts of generation of a propane and methane at CoPC and NiPC. Thus, the platinum support catalyst of this invention can control activity and the selectivity of a reaction by showing strong activity to the hydrocracking reaction to butane,

and changing the kind of divalent metal which support is made to contain.

[0032]

[Effect of the Invention] this invention catalyst makes the support which consists of the synthetic smectite which has a specific chemical composition and a specific character support platinum, has high activity and good selectivity to the hydrocracking reaction of butane, and can control catalytic activity and selectivity by moreover controlling the chemical composition of support.

[0033]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0034] After putting 200ml of water into the 11l. beaker of examples and dissolving 86g (2:28 % of the weight of SiO₂(s), Na₂O:9 % of the weight, SiO₂/Na₂O mole-ratio:3.22) of No. 3 water glass in this, 150ml of 2M sodium-hydroxide solution was added to the pan, and pH 13.8 mixed solution (A liquid) was prepared. On the other hand, 71.3g (a first class grade chemical, 98% of purity) of nickel chloride 6 hydrates was added to 200ml of water, and pH 2.0 solution (B liquid) was prepared. Next, stirring A liquid, B liquid was dropped in 5 minutes into it, and it stirred for further 1 hour. Subsequently, after ****(ing) generated compound precipitate and fully rinsing, 20ml of water was added, and it considered as the shape of a slurry, and taught the autoclave of 1l. of content volume, and hydrothermal reaction was performed on pressure 1.66MPa and conditions with a temperature of 200 degrees C for 2 hours. pH before and behind a reaction changed to 6.0 from 6.8.

[0035] After taking out the resultant from the autoclave after cooling and drying at 80 degrees C, the particle size regulation was carried out to 32-60 meshes, and it considered as the support sample. As a result of a chemical analysis, this support has composition of 8 (SiO₂) (NiO)5.75(OH)4.04 (Na₂O) 0.07, and is considered to be equivalent to a= 5.75 and b= 0.21. Moreover, the specific surface area, the pore volume, and the average pore diameters which were obtained from the nitrogen amount of adsorption in -196 degrees C were 429m²/g, 0.38cm³/g, and 3.6nm, respectively. Furthermore, the cation exchange capacity of support was 0.20 milliequivalents /g.

[0036] Next, 0.013 mols of tetrapod amine dichloro platinum monohydrates were dissolved in 1l. of water, it adjusted to pH 12 using aqueous ammonia, and the solution with a concentration of 2.5 mgPt/ml was obtained. The dipping of the 20g of the aforementioned support was carried out to 80ml of this tetrapod amine dichloro platinum solution for three days, and the platinum precursor was made to adsorb. The amount of platinum support was 1 % of the weight. After filtering and washing, it returned at 400 degrees C under 35ml hydrogen air current for /after the 3-hour vacuum drying by 110 degrees C for 3 hours, and the platinum support catalyst of this invention was acquired.

[0037] 0.2g of platinum support catalysts acquired in the example 1 was used using the example 2 ordinary-pressure circulation formula reactor, the mixed gas (capacity factor 1:6) of hydrogen and normal butane was supplied by part for 35ml/, and it was made to react with the constant temperature of the range of 190-220 degrees C. Analysis of generation gas was performed using gas-chromatography-measurement equipment.

[0038] The invert ratio of a reaction was 57% at 33% and 220 degrees C in 210 degrees C 8% by 200 degrees C 5% at the reaction temperature of 190 degrees C. Moreover, gas composition of the product in the case of 33% of invert ratios in 210 degrees C is methane 43% and ethane 12% and propane 43% and isobutane 2% on mol criteria, and it made it clear that the reaction which methane and a propane generate from normal butane tends to advance.

[0039] In example 3 example 1, the platinum support catalyst was acquired like the example 1 except having changed the activation temperature under a hydrogen air current into 350 degrees C. Subsequently, when the hydrocracking reaction of normal butane was performed like the example 2 using this catalyst, the invert ratio in the reaction temperature of 210 degrees C was 12%, and gas composition of a product was propane 46% and isobutane 1% ethane 7% methane 46% on mol criteria.

[0040] In example 4 example 1, the platinum support catalyst was acquired like the example 1 except having changed the activation temperature under a hydrogen air current into 500 degrees C. Subsequently, when the hydrocracking reaction of normal butane was performed like the example 2 using this catalyst, the invert ratio in the reaction temperature of 210 degrees C was 100%, and gas composition of a product was propane 41% and isobutane 0% ethane 18% methane 41% on mol criteria.

[0041] The particle size regulation of the silica gel [Aldrich (Aldrich) make and tradename "DABIJIRU

(Davisil) 646] of example of comparison 1 marketing was carried out to 32-60 meshes, it used as support, and the silica gel catalyst which supported 1 % of the weight of platinum like the example 1 was prepared. Next, hydrocracking of normal butane was performed like the example 2 with the constant temperature of the range of 320-380 degrees C using this catalyst.

[0042] The invert ratio of a reaction was 3.6% at 320 degrees C and 380 degrees C in 360 degrees C 2.8% by 340 degrees C 1.0% at the reaction temperature of 320 degrees C. Moreover, in the case of the reaction temperature of 320 degrees C, and 1% of invert ratios, on mol criteria, gas composition of a product was propane 11% and isobutane 59%, and was reactions with the main isomerization from normal butane to an isobutane ethane 19% methane 11%.

[0043] After carrying out the dipping of the silica gel of 32-60 meshes 20g used in the example 1 of example of comparison 2 comparison to 71.6ml of 0.25M nickel nitrate solution and making water distill off under reduced pressure at about 57 degrees C, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the nickel precursor was made to support with the bottom of a vacuum. Subsequently, activation of this was carried out to the bottom of a hydrogen air current at 400 degrees C for 16 hours, and the nickel support catalyst was prepared. The amount of nickel support was 5 % of the weight.

[0044] Next, hydrocracking of normal butane was performed like the example 2 with the constant temperature of the range of 220-245 degrees C using this catalyst. The invert ratio of a reaction was 38% at 300 degrees C and 245 degrees C in 240 degrees C 6% by 230 degrees C 3% at the reaction temperature of 220 degrees C.

[0045] In the case of 210-degree C reaction temperature, the generation gas composition when adjusting the amount of catalysts and a reaction condition and making it 10% of invert ratios was propane 47% and isobutane 0% ethane 6% methane 47% on mol criteria. Moreover, when reaction temperature was raised to 230 degrees C, it became propane 36% and isobutane 0% ethane 28% methane 36% on mol criteria, and the inclination which the amount of generation of ethane increases was shown.

[0046] The platinum-nickel support catalyst which made 1 % of the weight of platinum support like an example 1 was prepared using as support the 5 % of the weight support catalyst of nickel acquired in the example 2 of example of comparison 3 comparison. Next, hydrocracking of normal butane was performed like the example 2 with the constant temperature of the range of 235-260 degrees C using this catalyst. The invert ratio of a reaction is [in the reaction temperature of 235 degrees C] 55% at 20% and 260 degrees C in 11% and 250 degrees C by 6% and 245 degrees C at 3.5% and 240 degrees C, and activity fell from the 5 % of the weight support catalyst of nickel of the example 2 of comparison.

[0047] In example 5 example 1, the platinum support catalyst was prepared like the example 1 except having made raw material **** into 86g of No. 3 water glass, 150ml of 2M sodium-hydroxide solution, and 71.4g (first class grade chemical) of cobalt chloride 6 hydrates. pH before and behind hydrothermal reaction changed to 6.1 from 6.9. Moreover, the chemical composition of the obtained support is 8 (SiO₂) (CoO)5.98(OH)4.13 (Na₂O) 0.11, and is equivalent to a= 5.98 and b= 0.14. The specific surface area of this support was [0.34cm³/g and the average pore size of 380m²/g and pore volume] 3.6nm, and cation exchange capacity was 0.14 milliequivalents /g. Furthermore, 1 % of the weight and the activation temperature of the amount of platinum support were 400 degrees C.

[0048] Hydrocracking of normal butane was carried out like the example 2 with the constant temperature of the range of 250-300 degrees C using this catalyst. The invert ratio of a reaction was 56% at 18% and 300 degrees C in 280 degrees C 12% by 265 degrees C 2.3% at the reaction temperature of 250 degrees C. When the amount of catalysts and a reaction condition were adjusted and it was made the reaction temperature of 240 degrees C, and 10% of invert ratios, gas composition of a product was propane 38% and isobutane 3% ethane 21% methane 38% on mol criteria.

[0049] In example 6 example 1, the platinum support catalyst was prepared like the example 1 except having made raw material **** into 86g of No. 3 water glass, 190ml of 2M sodium-hydroxide solution, and 71.4g (first class grade chemical) of cobalt chloride 6 hydrates. pH before and behind hydrothermal reaction changed to 9.0 from 9.4. Moreover, the chemical composition of the obtained support is 8 (SiO₂) (CoO)6.34(OH)4.91 (Na₂O) 0.42, and is equivalent to a= 6.34 and b= 0.68. The specific surface area of this support was [0.16cm³/g and the average pore size of 202m²/g and pore volume] 3.2nm, and cation exchange capacity was 0.68 milliequivalents /g. Furthermore, 1 % of the weight and the activation temperature of the amount of platinum support were 400 degrees C.

[0050] Hydrocracking of normal butane was carried out like the example 2 with the constant temperature of

the range of 250-290 degrees C using this catalyst. The invert ratio of a reaction is [in the reaction temperature of 250 degrees C] 48% at 29% and 290 degrees C in 15% and 280 degrees C by 8% and 270 degrees C at 3.7% and 260 degrees C and showed activity higher than the catalyst acquired in the example 5.

[0051] In example 7 example 1, the platinum support catalyst was prepared like the example 1 except having made raw material **** into 60.99g (first class grade chemical) of 86g [of No. 3 water glass], 150ml [of 2M sodium-hydroxide solution], and magnesium chloride 6 monohydrates. pH before and behind hydrothermal reaction changed to 9.3 from 10.1. Moreover, the chemical composition of the obtained support is 8 (SiO₂) (MgO)6.13(OH)4.34 (Na₂O) 0.19, and is equivalent to a= 6.13 and b= 0.25. The specific surface area of this support was [0.40cm³/g and the average pore size of 485m²/g and pore volume] 3.3nm, and cation exchange capacity was 0.28 milliequivalents /g. Furthermore, 1 % of the weight and the activation temperature of the amount of platinum support were 400 degrees C.

[0052] Hydrocracking of normal butane was carried out like the example 2 with the constant temperature of the range of 280-400 degrees C using this catalyst. It turns out that activity with the invert ratio of a reaction higher than the platinum support silica gel catalyst which is [in the reaction temperature of 280 degrees C] 49% at 15% and 400 degrees C in 6% and 350 degrees C by 4% and 320 degrees C at 1.5% and 300 degrees C, and was acquired in the example 1 of comparison is shown.

[0053] Comparison of the decomposition temperature in the same invert ratio in the hydrocracking reaction of normal butane is shown in Table 1 about the platinum support silica gel catalyst of the example 1 of comparison which carried out hydrogen-reduction activation to four sorts of platinum support catalysts of this invention which carried out hydrogen-reduction activation at 400 degrees C at 400 degrees C.

[0054]

[Table 1]

	触媒の種類	転化率 (%)		
		3.6	10	30
反応温度 (℃)	実施例 1	188	201	230
	実施例 5	252	261	286
	実施例 6	249	259	280
	実施例 7	297	333	372
	比較例 1	380	—	—

[0055] Table 1 shows that this invention catalyst excels considerably the platinum support silica gel catalyst of the example 1 of comparison in catalytic activity. Moreover, although this invention catalyst discovers a catalyst function with the supported platinum, it is dependent on the chemical composition of the synthetic smectite used as support, and the activity is understood that activity is high in order of nickel>Co>Mg as a divalent metal. From this, it is thought that the catalyst design corresponding to the use is possible.

[0056] Next, the selectivity in the hydrocracking reaction of normal butane is shown in Table 2 about the catalyst of this invention, and the catalyst of the examples 1 and 2 of comparison.

[0057]

[Table 2]

触媒の種類	反応温度 (℃)	転化率 (%)	生成物組成 (モル%)			
			メタン	エタン	プロパン	イソブタン
実施例 1	180	10	46	6	46	2
	200	10	47	4	47	2
実施例 5	240	10	38	21	38	3
実施例 7	320	10	18	50	18	14
比較例 1	320	1	11	19	11	59
比較例 2	210	10	47	6	47	0
	230	10	36	28	36	0

[0058] As shown in Table 2, the product distribution of this invention catalyst shows composition near the 5-% of the weight nickel support silica gel catalyst which is a catalyst of the example 2 of comparison.

Namely, as for this invention catalyst of the example 1 which contains nickel in support, it turns out that it is the almost same composition as the result of 210 degrees C of the catalyst of the example 2 of

comparison, and the reaction which methane and a propane generate occurs from normal butane preferentially at the reaction temperature of 180 degrees C, and 200 degrees C. On the other hand, it turns out that the product distribution of this invention catalyst of the example 5 which contains cobalt in support resembles well the value in 230 degrees C of the catalyst of the example 2 of comparison, and the reaction which the ethane other than the reaction which methane and a propane generate generates further is increasing. Moreover, with this invention catalyst of the example 7 which contains magnesium in support, it turns out that the reaction which ethane generates occurs preferentially and the isomerization which the reaction which methane and a propane generate to it, and an isobutane generate accompanies. Although the isomerization which an isobutane generates occurs preferentially with the catalyst of the example 1 of comparison, since the invert ratio is low, it is thought that utilization is difficult. It is shown that the selectivity of a reaction is controllable by this invention catalyst by making the chemical composition in support turn strangely, and it is very useful so that these results may show.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 8, a and (OH)₂/general formula [(SiO₂)₃ a+b] b-, and bX+ (M in a formula -- Mg --) Co, nickel, or Zn and X are a hydrogen ion or monovalent alkali ion. the number of the ranges of b [a and] 0<a<10 and 0<b<=1 -- it is -- specific-surface-area 100-800m²/g expressed -- The catalyst for butane hydrocracking which the synthetic smectite which has average pore diameter [of 2-8nm] and pore volume 0.1-0.8cm³/g, and cation exchange capacity 0.1 - 1.2 milliequivalents / g is made to support platinum, and grows into it.

[Claim 2] In the solution containing a silicic-acid alkali-metal salt and hydroxylation alkali, Mg, Co, hydrothermal reaction of the slurry which added and prepared the solution of the water-soluble salt of nickel or Zn is carried out -- making -- 8, a and (OH)₂/general formula [(SiO₂)₃ a+b] b-, and bX+ (M in a formula -- Mg --) Co, nickel, or Zn and X are a hydrogen ion or monovalent alkali ion. The synthetic smectite expressed is prepared. the number of the ranges of b [a and] 0<a<10 and 0<b<=1 -- it is -- Subsequently, the manufacture method of the catalyst for butane hydrocracking according to claim 1 characterized by carrying out a hydrogen reduction at the temperature of 300-700 degrees C after infiltrating the solution of a platinum compound into this and drying.

[Claim 3] The decomposition method of the butane characterized by contacting butane in hydrogen in 180-400 degrees C under existence of a catalyst according to claim 1.

[Translation done.]

~~14~~
A14

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-267038

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/42			B 0 1 J 23/42	M
23/89			23/89	M
C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 4/06		6958-4H	C 0 7 C 4/06	
9/04		6958-4H	9/04	
審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-103905

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年11月15日
社団法人石油学会発行の「中部大会(講演会, 第25回石油・石油化学討論会)講演要旨」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 鳥居 一雄

宮城県仙台市太白区西中田1丁目19番13号

(72) 発明者 西山 誼行

宮城県仙台市青葉区川平3丁目9番18号

(72) 発明者 荒井 正彦

宮城県仙台市太白区南大野田2-6 セン

チュリー上久

(74) 指定代理人 工業技術院東北工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブタン水素化分解用触媒及びその製造方法

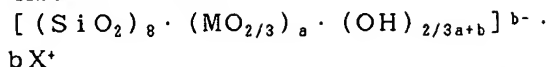
(57) 【要約】

【課題】 高活性及び良好な選択性を有するブタン水素化分解用触媒、このものの製造方法及びこの触媒の使用方法を提供する。

【解決手段】 特定の化学組成と性状を有する合成多孔質材料に白金を担持させた触媒、ケイ酸ナトリウムとMg、Co、Ni又はZnの化合物を原料とし、水熱反応により上記合成スメクタイトを作製し、これを担体として用い、浸せき法により白金を担持させたのち、水素還元により活性化処理してブタン水素化分解用触媒を製造する。

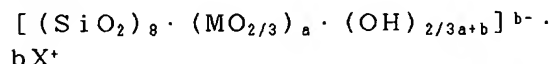
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(式中のMはMg、Co、Ni又はZn、Xは水素イオン又は一価のアルカリイオンであり、aとbとは $0 < a < 10$ 、 $0 < b \leq 1$ の範囲の数である)で表わされる比表面積 $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 $2 \sim 8 \text{ nm}$ 、細孔容積 $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及び陽イオン交換容量 $0.1 \sim 1.2$ ミリ当量/gを有する合成スメクタイトに白金を担持させて成るボタン水素化分解用触媒。

【請求項2】 ケイ酸アルカリ金属塩と水酸化アルカリを含む水溶液に、Mg、Co、Ni又はZnの水溶性塩の水溶液を加えて調製したスラリーを水熱反応させて一般式



(式中のMはMg、Co、Ni又はZn、Xは水素イオン又は一価のアルカリイオンであり、aとbとは $0 < a < 10$ 、 $0 < b \leq 1$ の範囲の数である)で表わされる合成スメクタイトを調製し、次いでこれに白金化合物の水溶液を含浸させ、乾燥したのち、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で水素還元することとを特徴とする請求項1記載のボタン水素化分解用触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の触媒の存在下、ボタンを $180 \sim 400^\circ\text{C}$ において水素と接触させることを特徴とするボタンの分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なボタン水素化分解用と触媒、その製造方法及びその触媒の使用方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、高活性及び良好な選択性を有するボタン水素化分解用触媒を提供し、これを用いてボタンを効率よく水素化分解する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年における化学工業や石油精製工業などの急速な進展は、触媒工業の発展に大きく寄与されている。工業触媒に対しては、一般に触媒活性と選択性が



(式中のMはMg、Co、Ni又はZn、Xは水素イオン又は一価のアルカリイオンであり、aとbとは $0 < a < 10$ 、 $0 < b \leq 1$ の範囲の数である)で表わされる比表面積 $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 $2 \sim 8 \text{ nm}$ 、細孔容積 $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及び陽イオン交換容量 $0.1 \sim 1.2$ ミリ当量/gを有する合成スメク



(式中のMはMg、Co、Ni又はZn、Xは水素イオン又は一価のアルカリイオンであり、aとbとは $0 < a$

要求され、多くの触媒は、実用性を満足する活性を付与するために、少量の金属などの活性成分を大きな比表面積を有する担体の表面に担持させて得られた金属担持触媒として用いられる場合が多い。

【0003】この金属担持触媒において、工業的に用いられる担体としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、活性炭などがあり、そして、表面や細孔の構造が限定されることもあって、ほとんどの触媒には、合成担体又は合成担体に天然品を混ぜたものが使用されている。一方、担持する金属としては、例えば白金、パラジウム、ニッケル、コバルトなどが、使用目的に応じて適宜用いられている。

【0004】高活性の金属担持触媒を得るには、これらの金属を上記の各担体に担持させるに際して、いかにして各担体中に高分散させるかが課題であるが、通常高分散させるのが困難な場合が多い[例えば、白崎高保・藤堂尚之編「触媒調製」(株)講談社刊行(昭和49年1月)]。

【0005】ところで、二価の金属イオンとケイ酸ナトリウムを出発原料として、水熱合成法により得られる合成スメクタイトがメソポア領域でシャープな細孔分布を示し、比表面積が大きく、触媒担体として有望であることが知られているが(特開平6-305724号公報)、これまでこの合成スメクタイトを実際に担体として特定な反応に用いられた例はなく、これに金属を担持させた触媒も知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の合成スメクタイトを担体として用い、白金を高分散させて成る高活性及び良好な選択性を有する触媒を提供し、このものを用いてボタンを水素化分解することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、合成スメクタイトを担体とした実用性のある触媒を開発するために鋭意研究を重ねた結果、これに白金を担持させた触媒が高活性及び良好な選択性を有し、ボタンの水素化分解に有効であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、一般式

タイトに白金を担持させて成るボタン水素化分解用触媒を提供するものである。

【0009】このような触媒は、本発明方法に従えば、ケイ酸アルカリ金属塩と水酸化アルカリを含む水溶液に、Mg、Co、Ni又はZnの水溶性塩の水溶液を加えて調製したスラリーを水熱反応させて一般式

$0 < b \leq 1$ の範囲の数である)で表わされる合成スメクタイトを調製し、次いでこれに白金化合物の水

溶液を含浸させ、乾燥したのち、300～700℃の温度で水素還元することによって製造することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明触媒においては、担体として前記一般式(I)の組成をもつ合成ス멕タイトが用いられる。この一般式(I)中のMはMg、Co、Ni及びZnの中から選ばれる二価金属イオンであり、これは単独のイオンでもよいし、また2種以上の混合イオンであってもよい。

また、Xは、水素イオン又は製造の際に用いられるケイ酸塩アルカリ金属塩や水酸化アルカリに由来する一価のアルカリイオンであり、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンのようなアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンなどがある。他方、a及びbは、 $0 < a < 10$ 及び $0 < b \leq 1$ の範囲の数であり、合成ス멕タイトの製造の際の原料の種類、使用割合、反応条件などにより変化する。

【0011】次に、本発明においては、この合成ス멕タイトは、比表面積が $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径が $2 \sim 8 \text{ nm}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及び陽イオン交換容量が $0.1 \sim 1.2$ ミリ当量/gの範囲にある性状を有することが必要である。これらのいずれかが前記範囲を逸脱すると所望の性能を有する触媒が得られない。得られる触媒の活性及び選択性などの面から、この合成ス멕タイトとしては、特に比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径が $2 \sim 5 \text{ nm}$ 、細孔容積が $0.15 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及び陽イオン交換容量が $0.2 \sim 1.2$ ミリ当量/gの範囲にあるものが好適である。

【0012】本発明の触媒においては、白金担持量を、触媒全量に基づき、 $0.1 \sim 5$ 重量%の範囲にするのが望ましい。この担持量が 0.1 重量%未満では触媒活性が不十分であるし、 5 重量%を超えるとその量の割には触媒活性の向上があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。触媒活性及び経済性のバランスなどの面から、この白金担持量は、特に $0.2 \sim 2$ 重量%の範囲にあるのが有利である。

【0013】本発明方法に従って、触媒を製造するには、まず、ケイ酸ナトリウムのようなケイ酸のアルカリ金属塩を含有するアルカリ水溶液を調製する。この際、ケイ酸アルカリ金属塩としては、例えば市販の1号ないし4号の水ガラスやメタケイ酸ナトリウムなどを用いることができる。このケイ酸ナトリウムを水に溶解してケイ酸ナトリウム含有水溶液を調製するが、この溶液のpHが所定の範囲にあれば、特にアルカリを添加する必要はない。pHが所定の範囲未満であれば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水などのアルカリ水溶液を加えて、pHを所定の範囲に調整する。このpHは、後述の複合沈殿物を調製する際のpH値に対応して適宜選定されるが、通常は8以上である。

また、ケイ酸アルカリ金属塩の濃度については特に制限はないが、通常 $5 \sim 30$ 重量%の範囲で選ばれる。

【0014】このようにして調製されたケイ酸アルカリ金属塩含有アルカリ水溶液に、次いでマグネシウム、コバルト、ニッケル又は亜鉛の水溶性塩を含有する水溶液を加える。これらの金属塩は、触媒の用途に応じて適宜1種又は2種以上選ばれるが、特にマグネシウム塩、コバルト塩及びニッケル塩が好適である。この金属塩の濃度については特に制限はないが、通常 $10 \sim 50$ 重量%の範囲である。

【0015】このようにして、ケイ酸アルカリ金属塩含有アルカリ水溶液とマグネシウム、コバルト、ニッケル又は亜鉛の二価金属の水溶性塩を含有する水溶液とを混合すると複合沈殿物が形成される。この際の混合方法としては、ケイ酸アルカリ金属塩含有アルカリ水溶液を二価金属含有水溶液中に加えてもよいし、二価金属含有水溶液をケイ酸アルカリ金属塩含有アルカリ水溶液中に加えてもよい。ケイ酸ナトリウムと二価金属の量比は、前記一般式(I)において、aの範囲を満たすように選ばれよう。

【0016】複合沈殿物を沈殿させる際のpH値は、一般に $5.5 \sim 13$ の範囲であるが、好ましいpH値は、二価金属の種類に応じて適宜選ばれる。例えば、二価金属がマグネシウムの場合は $\text{pH } 9 \sim 11$ 、ニッケルの場合は $\text{pH } 6 \sim 11$ の範囲が有利である。一般的には、pH値が低いと二価金属が沈殿しにくく、逆にpH値が高いとケイ素が溶出する傾向がみられる。

【0017】このようにして形成された複合沈殿物はろ過、遠心分離、デカンテーションなどの公知の手段により取り出したのち、十分に水洗して副生溶解質を除去する。次いで、必要があればOHイオンを添加してスラリーを調製したのち、水熱反応させる。この水熱反応時のpH値は生成する合成多孔質材料の特性に著しく影響を与える。例えば、pH値が低い場合は、一般に平均細孔径や細孔容積が大きくなり、陽イオン交換容量が小さくなる傾向がみられ、一方pH値が高くなるに伴い、細孔容積は小さくなり、陽イオン交換容量が高くなる傾向が認められる。このOHイオン供給源としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが用いられる。

【0018】合成多孔質材料を構成するシリケート骨格が陰電荷を帯びていることにより、陽イオン交換能が発現するものと考えられる。骨格陰電荷の量は、前記一般式(I)におけるbの値に対応し、したがって陽イオン交換容量の大小とも対応する。

【0019】このようにして調製されたスラリーの水熱反応は、通常オートクレーブなどを用いて $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度で実施される。水熱反応温度が高くなるに伴い、一般に陽イオン交換容量が高くなり、逆に比表面積が小さくなる傾向が認められる。

【0020】水熱反応終了後、反応生成物をそのまま、又は必要により水洗したのち、乾燥処理する。この乾燥処理は、一般的な乾燥機や真空乾燥機を用い、常温ないし200℃程度の温度で脱水乾燥してもよいし、噴霧乾燥あるいは凍結乾燥してもよい。この場合、必要に応じ、予め所望の形状、例えばハニカム状や粒状などに成形したのち、乾燥処理してもよい。また、乾燥後、必要に応じて粉砕し、粒状にして担体として用いてもよいし、粉末状の合成スメクタイトをハニカム状や粒状などに成形して担体として用いてもよい。この際、特に粘結剤を必要としないが、所望により粘結剤を用いることができる。

【0021】次に、このようにして得られた前記一般式(I)で表わされ、かつ前記の性状を有する合成スメクタイトから成る担体に、白金化合物含有水溶液を含浸させ、白金前駆体を該担体に吸着させる。この白金化合物含有水溶液は酸性、中性、アルカリ性のいずれであってもよい。また、白金化合物としては、例えば塩化白金酸やテトラアミンジクロロ白金一水塩などが好ましく用いられる。白金担持量は、吸着前後の溶液中の白金濃度を原子吸光分析法で測定することにより、求めることができる。

【0022】このようにして白金前駆体を吸着した合成スメクタイト担体を、ろ過、遠心分離、デカンテーションなどの公知の手段により取り出し、十分に水洗後、乾燥処理したのち、水素還元を行って活性化処理し、所望のブタン水素化分解用触媒を得る。この水素還元による活性化処理は、通常、触媒として用いる直前に装置内で実施する場合が多い。一般には、水素ガスを流しながら、加熱して水素還元を行い、活性化する。この水素還元温度は200℃以上、好ましくは300～700℃の範囲である。

【0023】このようにして得られた触媒は、化学分析、X線回折、赤外線吸収スペクトル分析、比表面積測定、細孔径分布測定、陽イオン交換容量測定、熱分析、核磁気共鳴スペクトル分析(NMR)、電子スピン共鳴スペクトル測定(ESR)、X線光電子分光分析(ESCA)、昇温脱離(TPD)、X線吸収広域連続微細構造スペクトル測定(EXAFS)、触媒活性測定などによって評価することができる。

【0024】例えば、本発明触媒中の合成スメクタイトは、X線回折測定により容易に確認することができる。銅管球、ニッケルフィルターを使用して測定した場合、同様な組成の非晶質の場合、 $2\theta = 20^\circ$ から 25° にかけてブロードな回折線が得られるのに対し、合成スメクタイトでは $2\theta = 20^\circ$ 、 35° 及び 60° 付近にブロードな回折が認められる。これらは類似組成をもつ天然スメクタイトの回折パターンに似るが、天然スメクタイトの場合には層に垂直方向の回折線(001反射)が明瞭に認められるのに対して、この場合には通常認めら

れず、まれに $2\theta = 2^\circ \sim 6^\circ$ に弱くブロードな回折が認められる程度であり、低結晶質のスメクタイト様物質であると認められる。この回折パターンは基本的に700～800℃程度の加熱温度まで保持される。また、多孔体としての機能は、窒素ガス吸着による比表面積及び細孔容積測定、あるいは窒素吸脱着曲線から求められた細孔径分布により確認することができる。

【0025】さらに、本発明触媒における白金の分散度を調べる尺度として、白金1原子当りの水素吸着原子量(H/Pt)が通常用いられる。この水素吸着原子量は、昇温脱離(TPD)法によって求めることができる。例えば、400℃で水素還元して活性化処理したのち、室温で水素気流下にて20分間触媒試料に水素を吸着させ、次いで、30ml/分のアルゴン気流下にて昇温速度30℃/分にて400℃まで昇温させ、脱離する水素量をガスクロマトグラフィにより測定することによって、H/Ptを求めることができる。

【0026】このようにして得られたH/Ptの値は、例えば、白金担持シリカゲル触媒の場合、0.19であり、白金が粒子状で分散しているのに対し、本発明の白金担持触媒である白金担持Mg含有触媒、白金担持Co含有触媒及び白金担持Ni含有触媒では、それぞれ1.23、1.42及び8.69の値を示し、白金が原子状で高分散していることが分かる。特に白金担持Ni含有触媒では異常に高いH/Pt値を示しており、担体であるニッケル含有合成多孔質材料にも、水素を吸着するサイトがかなり存在することを示唆している。いずれにしても、本発明の白金担持触媒では、白金が高分散に担持されているため、触媒活性が高く、選択性にも優れている。

【0027】このような本発明触媒は、ブタンの水素化分解反応に用いることができる。



で表わされる飽和鎖式炭化水素化合物であって、nが30までのものが好ましく使用され、このものは直鎖状のノルマル炭化水素化合物であってもよいし、側鎖を有する炭化水素化合物であってもよい。このようなものとしては、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、セタン、エイコサンなどが挙げられるが、特にノルマルブタンが好ましい。

【0028】ブタン水素化分解反応をノルマルブタンを用いて行くと、一般に、(1)イソブタンに変化する反応、(2)ノルマルブタンの中央で分解してエタンが生成する反応及び(3)プロパンとメタンとが生成する反応の3通りの反応が進行する。

【0029】このノルマルブタンの水素化分解反応を、触媒として、400℃で活性化処理した本発明の白金1重量%担持触媒と白金1重量%担持シリカゲル触媒を用いて実施した場合、それぞれの触媒性能は以下に示すようになる。なお、触媒活性は反応温度及び転化率で示さ

れ、同一転化率で反応温度が低いほど、また同一反応温度で転化率が高いほど活性が高いことになる。

【0030】例えば、白金担持シリカゲル触媒(SiPC)では、反応温度が380℃で転化率が3.6%であるのに対し、本発明の白金担持マグネシウム含有触媒(MgPC)では、反応温度380℃で転化率が36%、白金担持コバルト含有触媒(CoPC)では、反応温度300℃で転化率56%、白金担持ニッケル含有触媒(NiPC)では、反応温度220℃で転化率が57%であり、したがって、触媒活性の強さは、NiPC>CoPC>MgPC>SiPCの順となる。

【0031】また、このように触媒活性の強さに差があるばかりでなく、選択性にも差が認められる。例えば、SiPCではイソブタンの生成反応が主として認められるのに対し、MgPCではエタンの生成が主反応であり、CoPC及びNiPCではプロパンとメタンの生成量が多い。このように、本発明の白金担持触媒は、ブタンに対する水素化分解反応に対して強い活性を示し、担体に含有させる二価金属の種類を変えることによって、活性及び反応の選択性を制御することができる。

【0032】

【発明の効果】本発明触媒は、特定の化学組成と性状を有する合成スメクタイトから成る担体に白金を担持させたものであって、ブタンの水素化分解反応に対し、高活性と良好な選択性を有し、しかも担体の化学組成を制御することにより、触媒活性及び選択性を制御することができる。

【0033】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0034】実施例1

1リットルビーカーに水200mlを入れ、これに3号水ガラス(SiO_2 : 28重量%、 Na_2O : 9重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 3.22) 86gを溶解したのち、さらに2M水酸化ナトリウム水溶液150mlを加えてpH13.8の混合溶液(A液)を調製した。一方、水200mlに塩化ニッケル六水和物(一級試薬、純度98%) 71.3gを加えてpH2.0の溶液(B液)を調製した。次に、A液をかき混ぜながら、その中にB液を5分間で滴下し、さらに1時間かき混ぜた。次いで、生成した複合沈殿物をろ取し、十分に水洗したのち、水20mlを加えてスラリー状とし、内容積1リットルのオートクレーブに仕込み、圧力1.66MPa、温度200℃の条件で2時間水熱反応を行った。反応前後のpHは6.8から6.0に変化した。

【0035】冷却後、反応生成物をオートクレーブから取り出し、80℃で乾燥したのち、32~60メッシュに整粒して担体試料とした。この担体は、化学分析の結

果、 $(\text{SiO}_2)_8(\text{NiO})_{5.75}(\text{OH})_{4.04}(\text{Na}_2\text{O})_{0.07}$ の組成を有し、 $a=5.75$ 及び $b=0.21$ に相当すると考えられる。また、-196℃における窒素吸着量から得られた比表面積、細孔容積及び平均細孔直径は、それぞれ429 m^2/g 、0.38 cm^3/g 及び3.6nmであった。さらに、担体の陽イオン交換容量は0.20ミリ当量/gであった。

【0036】次に、水1リットルにテトラアミンジクロロ白金一水塩0.013モルを溶解し、アンモニア水を用いてpH12に調整して濃度2.5mgPt/mlの溶液を得た。このテトラアミンジクロロ白金水溶液80mlに前記担体20gを3日間浸せきして白金前駆体を吸着させた。白金担持量は1重量%であった。ろ過、洗浄したのち、110℃で3時間真空乾燥後、35ml/分の水素気流下にて400℃で3時間還元して、本発明の白金担持触媒を得た。

【0037】実施例2

常圧流通式反応装置を用い、実施例1で得られた白金担持触媒0.2gを使用し、水素とノルマルブタンとの混合ガス(容量比1:6)を35ml/分で供給し、190~220℃の範囲の一定温度で反応させた。生成ガスの分析はガスクロマトグラフ測定装置を用いて行った。

【0038】反応の転化率は、反応温度190℃で5%、200℃で8%、210℃で33%及び220℃で57%であった。また、210℃で転化率33%の場合における生成物のガス組成は、モル基準でメタン43%、エタン12%、プロパン43%及びイソブタン2%であり、ノルマルブタンからメタンとプロパンが生成する反応が進行しやすいことが判明した。

【0039】実施例3

実施例1において、水素気流下での活性化温度を350℃に変えた以外は、実施例1と同様にして白金担持触媒を得た。次いで、この触媒を用いて、実施例2と同様にしてノルマルブタンの水素化分解反応を行ったところ、反応温度210℃における転化率は12%であり、また、生成物のガス組成は、モル基準でメタン46%、エタン7%、プロパン46%及びイソブタン1%であった。

【0040】実施例4

実施例1において、水素気流下での活性化温度を500℃に変えた以外は、実施例1と同様にして白金担持触媒を得た。次いで、この触媒を用いて、実施例2と同様にしてノルマルブタンの水素化分解反応を行ったところ、反応温度210℃における転化率は100%であり、また、生成物のガス組成は、モル基準でメタン41%、エタン18%、プロパン41%及びイソブタン0%であった。

【0041】比較例1

市販のシリカゲル[アルドリッチ(Aldrich)社製、商品名「ダビジル(Davisil)646」]を3

2～60メッシュに整粒して担体として用い、実施例1と同様にして白金1重量%を担持したシリカゲル触媒を調製した。次に、この触媒を用い、320～380℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を、実施例2と同様にして行った。

【0042】反応の転化率は、反応温度320℃で1.0%、340℃で2.8%、360℃で3.2%及び380℃で3.6%であった。また、生成物のガス組成は、反応温度320℃及び転化率1%の場合、モル基準でメタン11%、エタン19%、プロパン11%及びイソブタン59%であり、ノルマルブタンからイソブタンへの異性化反応が主要な反応であった。

【0043】比較例2

比較例1で用いた32～60メッシュのシリカゲル20gを0.25M硝酸ニッケル水溶液71.6mlに浸せし、約57℃で減圧下に水を留去させたのち、真空下にて100℃で1時間乾燥し、ニッケル前駆体を担持させた。次いで、これを水素気流下に400℃で16時間活性化処理してニッケル担持触媒を調製した。ニッケル担持量は5重量%であった。

【0044】次に、この触媒を用い、220～245℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を実施例2と同様にして行った。反応の転化率は、反応温度220℃で3%、230℃で6%、240℃で30%及び245℃で38%であった。

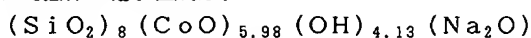
【0045】触媒量や反応条件を調整して転化率10%にしたときの生成ガス組成は、反応温度210℃の場合、モル基準でメタン47%、エタン6%、プロパン47%及びイソブタン0%であった。また、反応温度を230℃に上げた場合は、モル基準でメタン36%、エタン28%、プロパン36%及びイソブタン0%となり、エタンの生成量が増加する傾向を示した。

【0046】比較例3

比較例2で得られたニッケル5重量%担持触媒を担体として用い、実施例1と同様にして白金1重量%を担持させた白金-ニッケル担持触媒を調製した。次に、この触媒を用い、235～260℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を実施例2と同様にして行った。反応の転化率は、反応温度235℃で3.5%、240℃で6%、245℃で11%、250℃で20%及び260℃で55%であり、比較例2のニッケル5重量%担持触媒より活性が低下した。

【0047】実施例5

実施例1において、原料仕込を、3号水ガラス86g、2M水酸化ナトリウム水溶液150ml及び塩化コバルト六水和物（一級試薬）71.4gとした以外は、実施例1と同様にして、白金担持触媒を調製した。水熱反応前後のpHは6.9から6.1に変化した。また、得られた担体の化学組成は、



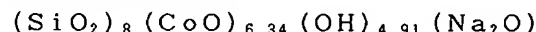
0.11

であり、 $a=5.98$ 及び $b=0.14$ に相当する。この担体の比表面積は $380\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.34\text{cm}^3/\text{g}$ 及び平均細孔径は 3.6nm であり、陽イオン交換容量は 0.14 ミリ当量/gであった。さらに、白金担持量は1重量%及び活性化温度は 400°C であった。

【0048】この触媒を用い、250～300℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を実施例2と同様にして実施した。反応の転化率は、反応温度250℃で2.3%、265℃で12%、280℃で18%及び300℃で56%であった。触媒量や反応条件を調整して、反応温度240℃、転化率10%にした場合、生成物のガス組成は、モル基準でメタン38%、エタン21%、プロパン38%及びイソブタン3%であった。

【0049】実施例6

実施例1において、原料仕込を、3号水ガラス86g、2M水酸化ナトリウム水溶液190ml及び塩化コバルト六水和物（一級試薬）71.4gとした以外は、実施例1と同様にして、白金担持触媒を調製した。水熱反応前後のpHは9.4から9.0に変化した。また、得られた担体の化学組成は、



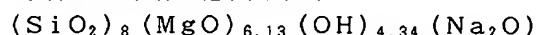
0.42

であり、 $a=6.34$ 及び $b=0.68$ に相当する。この担体の比表面積は $202\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.16\text{cm}^3/\text{g}$ 及び平均細孔径は 3.2nm であり、陽イオン交換容量は 0.68 ミリ当量/gであった。さらに、白金担持量は1重量%及び活性化温度は 400°C であった。

【0050】この触媒を用い、250～290℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を実施例2と同様にして実施した。反応の転化率は、反応温度250℃で3.7%、260℃で8%、270℃で15%、280℃で29%及び290℃で48%であり、実施例5で得られた触媒よりも高い活性を示した。

【0051】実施例7

実施例1において、原料仕込を、3号水ガラス86g、2M水酸化ナトリウム水溶液150ml及び塩化マグネシウム六水塩（一級試薬）60.99gとした以外は、実施例1と同様にして、白金担持触媒を調製した。水熱反応前後のpHは10.1から9.3に変化した。また、得られた担体の化学組成は、



0.19

であり、 $a=6.13$ 及び $b=0.25$ に相当する。この担体の比表面積は $485\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 及び平均細孔径は 3.3nm であり、陽イオン交換容量は 0.28 ミリ当量/gであった。さらに、白金担持量は1重量%及び活性化温度は 400°C であった。

あった。

【0052】この触媒を用い、280～400℃の範囲の一定温度でノルマルブタンの水素化分解を実施例2と同様にして実施した。反応の転化率は、反応温度280℃で1.5%、300℃で4%、320℃で6%、350℃で15%及び400℃で49%であり、比較例1で得られた白金担持シリカゲル触媒より高い活性を示すことが分かった。

【0053】表1に、400℃で水素還元活性化処理した本発明の白金担持触媒4種と400℃で水素還元活性化処理した比較例1の白金担持シリカゲル触媒について、ノルマルブタンの水素化分解反応における同一転化率での分解温度の比較を示す。

【0054】

【表1】

	触 媒 の 種 類	転 化 率 (%)		
		3.6	10	30
反 応 温 度 (℃)	実施例1	188	201	230
	実施例5	252	261	286
	実施例6	249	259	280
	実施例7	297	333	372
	比較例1	380	—	—

触 媒 の 種 類	反 応 温 度 (℃)	転 化 率 (%)	生 成 物 組 成 (モ ル %)			
			メタン	エタン	プロパン	イソブタン
実施例1	180	10	46	6	46	2
	200	10	47	4	47	2
実施例5	240	10	38	21	38	3
実施例7	320	10	18	50	18	14
比較例1	320	1	11	19	11	59
比較例2	210	10	47	6	47	0
	230	10	36	28	36	0

【0058】表2から分かるように、本発明触媒の生成物分布は、比較例2の触媒である5重量%ニッケル担持シリカゲル触媒に近い組成を示す。すなわち担体中にニッケルを含有する実施例1の本発明触媒は反応温度180℃及び200℃では比較例2の触媒の210℃の結果とほぼ同一の組成となっており、ノルマルブタンからメタンとプロパンが生成する反応が優先的に起こることがわかる。一方、担体中にコバルトを含有する実施例5の本発明触媒の生成物分布は、比較例2の触媒の230℃における値と良く似ており、メタンとプロパンが生成す

【0055】表1から、本発明触媒は、比較例1の白金担持シリカゲル触媒より、触媒活性がかなり優れていることが分かる。また、本発明触媒は、担持した白金によって触媒機能を発現するが、その活性は担体として用いた合成ス멕タイトの化学組成に依存しており、二価金属として、 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mg}$ の順に活性が高いことが分かる。このことから、用途に対応した触媒設計が可能と考えられる。

【0056】次に、本発明の触媒及び比較例1、2の触媒について、ノルマルブタンの水素化分解反応における選択性を表2に示す。

【0057】

【表2】

る反応の他に、さらにエタンが生成する反応が増加していることが分かる。また担体中にマグネシウムを含む実施例7の本発明触媒ではエタンが生成する反応が優先的に起き、それにメタンとプロパンが生成する反応及びイソブタンが生成する異性化反応が付随することが分かる。比較例1の触媒ではイソブタンが生成する異性化反応が優先的に起こるが、転化率が低いため実用化は困難と考えられる。これらの結果から分かるように、本発明触媒では担体中の化学組成を変化させることによって反応の選択性を制御できることを示し、極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C07C 9/06
9/08
9/12

識別記号

庁内整理番号

6958-4H
6958-4H
6958-4H

F I

C07C 9/06
9/08
9/12

技術表示箇所

(72)発明者 白井 誠之
宮城県仙台市青葉区花壇5丁目28番 花壇
ハイツ402号

(72)発明者 郭 士嶺
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
東北大学 反応化学研究所内